

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117855.X

D2
[51]Int.Cl⁶

C08G 8/10

B32B 7/04

B32B 29/00

[45]授权公告日 1998 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1040220C

[22]申请日 93.8.16 [24]颁证日 98.6.20

[21]申请号 93117855.X

[30]优先权

[32]92.8.17 [33]NL[31]9201461

[73]专利权人 DSM有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 R·H·M·基尔凯尔斯

C·H·M·范肯彭

H·A·C·包尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

审查员 44 05

权利要求书 0.5 页 说明书 2.5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备酚醛树脂的方法

[57]摘要

本发明涉及在碱性催化剂作用下使苯酚和甲醛缩合制备酚醛树脂的方法,该催化剂是含有碱金属离子、碳酸盐离子、羧酸离子和一种或多种选自过渡金属离子和硼酸盐离子的水溶液。

权利要求书

1. 在碱性催化剂作用下使苯酚和甲醛缩合制备酚醛树脂的方法，其特征在于催化剂是含有碱金属离子、碳酸盐离子、羧酸阴离子和一种或多种选自过渡金属离子和硼酸盐离子的水溶液。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于水溶液的pH值在10—14之间。
3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于羧酸具有1—12个碳原子。
4. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于水溶液中羧酸阴离子的浓度以有机结合的碳的浓度表示为3—40重量%。
5. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于碱金属离子是钠和/或钾离子。
6. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于水溶液中碱金属离子的浓度是1—13重量%。
7. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于水溶液中碳酸盐离子的浓度是2—20重量%。
8. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于水溶液中过渡金属离子或硼酸盐的浓度是1—100ppm。
9. 根据权利要求1的方法，其特征在于水溶液是环烷烃氧化工艺中形成的皂化碱液，该环烷烃由5—12个碳原子组成。
10. 根据权利要求1的方法，其特征在于所述催化剂是皂化碱液，它是在环烷烃氧化工艺中形成的，该环烷烃具有5—12个碳原子。

本发明涉及一种制备酚醛树脂的方法，它是通过使苯酚与甲醛在碱性催化剂作用下进行缩合制成。

众所周知，在使用苯酚和甲醛作为起始原料制备酚醛树脂时通常使用碱性催化剂。

适宜的碱性催化剂例如是氢氧化钠，氢氧化钡和氢氧化钙以及有机胺类。

酚醛树脂，例如突出地适用于浸渍纸张。

纸张用酚醛树脂浸渍后，干燥并堆积。由此方式得到的一堆纸经加压处理，结果得到层压板。将通常是平的层压板加工成模制件时，该层压板在140—200℃之间容易弯曲是重要的。为此用途的

层压板的可变形性被称作二次成型性能。

该层压板例如用于电、绝缘和装饰方面使用。

以上述方法得到的层压板不显示出最佳二次成型性能之事实是一种缺陷。

本发明的目的是提供一种酚醛树脂，由它制成的层压板比根据现有技术制得的层压板显示出更好的二次成型性能。

这一目的是可达到的，因为该催化剂是一种含有碱金属离子、碳酸盐离子、羧酸阴离子和一种或多种选自过渡金属离子和硼酸盐离子的水溶液。

已经发现，当用此类催化剂制备的酚醛树脂用于层压板时，显著地改进了二次成型性能。

很奇怪地发现，由此获得的该层压板的其它重要性能（如冲击强度，湿度敏感性和热稳定性）不会改变到该层压板不再满足被强加的质量要求这样一种程度。

该催化剂由含有碱金属离子、碳酸盐离子、羧酸阴离子和过渡金属离子和/或硼酸盐的水溶液组成。一般，该过渡金属离子是钴离子和/或铬离子。通常，是硼酸盐，偏硼酸盐和/或四硼酸盐。

该水溶液具有的pH值在8.5—14之间。优选pH在10—14之间，特别优选的是在11—12之间。pH值高于8.5是重要的，否则该碳酸盐分解为二氧化碳和其它物质。

该羧酸阴离子一般具有1—12个碳原子。该羧酸可以任意地是羟基化的一元或二元羧酸。这些羧酸阴离子一般作为溶解的羧酸碱金属盐存在于水溶液中。

可能的羧酸例子是甲酸、乙酸、草酸、丙酸、丙二酸、丁酸、琥珀酸、戊酸、戊二酸、己酸、己二酸、2-羧基己酸、庚酸、辛酸、壬酸、十二烷酸、庚二酸、辛二酸和壬二酸。

水溶液中羧酸阴离子的浓度以有机结合碳的浓度来表示是在3—40wt.%之间，优选在10—30wt.%之间。

可能的碱金属离子是钠和钾离子。水溶液中碱金属离子的浓度一般在3—13wt.%之间，优选在4—9wt.%之间。

水溶液中碳酸盐离子的浓度一般是在2—20wt.%之间，优选在3—8wt.%之间。

水溶液中过渡金属离子或硼酸盐的含量一般在1—100ppm之间，优选在4—50ppm之间。

3

按照 US-A-3946077 中描述的方法制成的溶液, 可以非常优异地被选择作为上述催化剂。该出版物描述了怎样在烷烃氧化工艺中用碱溶液处理有机工艺液流皂化存在的酯类, 并分离出通过皂化反应或其它反应释放的羧酸。在此工艺中形成的溶液(皂化碱液, 以下称为碱液)具有一种表明可用作催化剂的组成。

在烷烃氧化工艺中用作催化剂的、大部分过渡金属离子或以硼酸形成存在的硼最后到达含水碱溶液中。

该碱液通常被认为是无用处的液流, 因为环境方面的要求才不得不从中除去存在的有机物质以及过渡金属或硼。这种做法尤其适用于在环己烷氧化工艺中形成的碱溶液。为了以满意的方式处理该碱溶液, 已经作过很多尝试。

GB-A-1398293 推荐燃烧该碱液。该方法的缺点是, 对于所有用于燃烧炉砖体结构的材料, 由此获得的碱熔融残余物具有较大的吸收能力。另一个缺点是, 过渡金属或硼被燃烧废气带走, 这给环境带来难以接受的负担。

在刚提到的 US-A-3946077 中描述了一种工艺, 根据它将碱液中的有机盐在至少 200℃ 的温度和在升高的压力下氧化。

这一工艺的缺点是为了完成该工艺需要额外的工艺步骤和能量消耗。另一个缺点是该工艺并不除去碱液中存在的过渡金属或硼。

至此, 在根据本发明的方法制备酚醛树脂时使用此碱液作为催化剂, 避免了上述缺点, 同时发现了在烷烃氧化工艺中形成的碱溶液的最终用途。这尤其适用于其中由 5—12 个碳原子组成的环烷烃氧化工艺。尤其适用于环己烷的氧化工艺。

一附加优点是, 在制备酚醛树脂时, 与氢氧化钠和碳酸钠相比, 烷烃氧化得到的碱液是一种廉价的替代催化剂。

酚醛树脂可用于, 例如石棉、粗纸板、油漆、滤纸和橡胶。

结合下列实施例进一步说明本发明, 并不是为了限制本发明。

实施例 I

将 520g 苯酚 (90wt.%; 其余为水) 加入到一个三升夹壁反应器中。

再加入 100g 具有以下组成的碱性水溶液:

4

NaOH	1.8wt. %
Na ₂ CO ₃	7.2wt. %
钴	4.5ppm
以下各酸的钠盐:	
甲酸	2.5wt. %
丙酸	0.7wt. %
戊二酸	2.5wt. %
丁酸	2.0wt. %
己二酸	2.0wt. %
2-羟基己酸	8.0wt. %
戊酸	2.0wt. %
己酸	1.5wt. %

然后将温度升高到 85℃。在此温度下在 15 分钟内滴加 867g 甲醛 (31wt.%)。通过冷却并缓慢滴加甲醛, 使温度保持在 90℃。反应 1.5 小时后, 将该树脂溶液冷至约 20℃。由此获得的树脂溶液的粘度被测定为 40mPas。

实验 A

重复实施例 I, 区别是现在使用 NaOH 溶液作为催化剂。相对于 NaOH 来说, 碱浓度是 2.2wt. %。由此获得的树脂溶液的粘度被测定为 40mPas。

实施例 II

用在实施例 I 中得到的酚醛树脂浸渍 250g/m² 的牛皮纸。然后将浸渍过的纸张在 120℃ 的通风烘箱中干燥。该纸中树脂含量为 45wt. % (包括水分)。然后将树脂浸渍过的纸压制成由三层纸组成的 1mm 厚高压层压板。在 140℃ 的温度和 8MPa 的压力下进行压制。在此压力将浸渍过的纸的叠层加热 15 分钟, 在压制温度保持 15 分钟; 然后冷却 10 分钟。测试由此获得的层压板的冲击强度和湿度敏感性 (根据 ISO4586) 和二次成型性能。二次成型试验来源于 ISO 标准 4586。在该试验中, 该层压板在半径为 7mm 的热圆柱上在 200℃ 和 30 秒内弯曲成 90° 的角度。如果目视检查发现已形成裂纹或气泡, 则该层压板被判为“-”。未损坏的层压板被判为“+”。结果总结在表 I 中。

实验 B

按照刚才实施例 II 中使用的同样方法制备层压板, 它是由实验 A 中得到的树脂制成的。按照在实施例 II 中同样方法, 测试由此而获得的层压板的

冲击强度、湿度敏感性和二次变形性能。结果总结在表 1。

表 1

	实施例 II	实验 B	HPL 要求
二次成型(N)	+	-	+
冲击强度(N)	29	34	> 25
热稳定性(℃)	> 250	> 250	> 200

HPL 要求 = 高压层压板的质量要求

实施例 III

例用由如 EP-A-92867 中描述的方法得到的皂化碱液, 重复实施例 I 和 II。得到对比结果。